Untersuchungen in der Tetraarylbutan-Reihe.

Dora Krücke

Marburg
1932.

Untersuchungen in der Tetraarylbutan-Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

Vorgelegt von

Dora Krücke

aus Ballersbach (Dillkreis)

MARBURG 1932

Druckerei W. May
Köln, Trajanstr. 39 / Telefon 94702

Als Dissertation angenommen am: 3.2.1932

Berichterstatter: Herr Prof. K.Brand

Tag der mündlichen Prüfung: 3.2.1932

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

---===oOo===---

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e n l i e b e n E l t e r n !

E I N L E I T U N G .

Gemeinsam mit Otto Horn[1], Georg Wendel[2] und Walter Bausch[3] hat K.Brand gezeigt, dass as-Diaryltrichloräthane (I.) mit katalytisch erregtem Wasserstoff je nach den Versuchsbedingungen entweder zu 1,1,4,4-Tetraaryl-2,2,3,3-tetrachlorbutanen (II.) oder zu 1,1,4,4-Tetraaryl-2,3-dichlorbutenen (III.) reduziert werden können:

$$2\ Ar_2CH\cdot CCl_3 + H_2 \xrightarrow[Pd]{} Ar_2CH\cdot CCl_2-CCl_2\cdot CH(Ar)_2$$

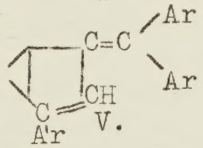
(I.) (II.)

$$+H_2 \xrightarrow[Pd]{} Ar_2CH\ CCl{=}CCl\ CH(Ar)_2$$

(III.)

Aus letzterem können durch Abspaltung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff mit Hilfe von Alkali sowohl die farbigen 1,1,4,4-Tetraarylbutatriene-1,2,3 (IV.), als auch die gleichfalls farbigen 1-Aryl-3-(diarylmethylen)-Indene (V.) - letztere allerdings nicht unmittelbar mit Alkali, sondern erst durch nachträgliche Behandlung mit Säuren[4] - erhalten werden:

$$Ar_2\ CH\cdot CCl{=}CCl\cdot CHAr_2 + 2KOH \longrightarrow 2H_2O + 2KCl +$$

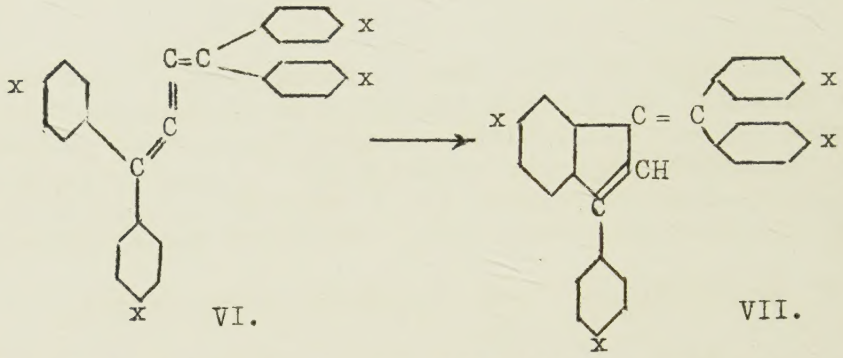
$Ar_2\ C{=}C{=}C{=}C\ Ar_2$ u. 

IV. V.

Einige 1,1,4,4-Tetraaryl-butatriene (IV.) konnten auch mit Hilfe von Chlorwasserstoff-Eisessig, ja sogar

1) J.pr. (2) 115,351 (1927).
2) J.pr. (2) 115,335 (1927).
3) J.pr. (2) 127,219 (1930).
4) K.Brand, Ber.54, 1994 (1921);
K.Brand und L.Berlin, Ber.57.848 (1924);
K.Brand und G.Wendel, J.pr. (2) 115,336 (1927).
K.Brand und O.Horn, J.pr. (2) 115,354,355 (1927).

mit Eisessig allein, in die isomeren 1-Aryl-3-(diaryl-methylen)-Indene (V.) umgelagert werden:



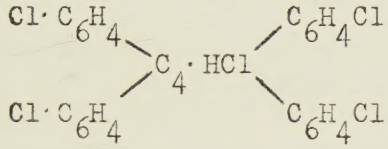
VI. VII.

Nach noch nicht eingehend veröffentlichten Versuchen von K.Brand[1] erfolgt diese Umlagerung bei dem 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien (VI., x = H) unter dem Einfluss von siedendem Eisessig so langsam, dass auch nach 50-stündigem Kochen einer Lösung von 0,3 gr 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien in Eisessig aus dieser Lösung das Butatrien vollkommen unverändert zurückgewonnen wurde. Wohl aber gelang die Überführung von 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Einschlussrohr bei Wasserbadtemperatur. In siedendem Eisessig waren nach Versuchen von K.Brand[2] zur Umlagerung von 0,3 gr 1,1,4,-4-Tetra-(4-tolyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x = CH_3) in das 1-(4-Tolyl)-3-(di-4-tolylmethylen)-5-methylinden (VII, x = CH_3) etwa 50 Stunden, zur Umlagerung von 0,5 gr 1,-1,4,4-Tetra-(4-anisyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x = OCH_3) in das 1-(4-Anisyl)-3-(di-4-anisylmethylen)-5- methoxy-inden (VII, x = OCH_3) 7 Stunden und zur Umlagerung von 0,8 gr 1,1,4,4-Tetra-(4-phenetyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x = OC_2H_5) in das 1-(4-Phenetyl)-3-(di-4-phenetylmethy-len)-5-methoxyinden (VII, x = OC_2H_5) 8 Stunden nötig.

Dagegen gelang es bisher wider Erwarten auch durch mehrtägiges Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff nicht, 1,1,4,4-Tetra-(4-chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x=Cl)

1) K.Brand, Sitz.-Ber.d.Gesellschaft zur Beförderung d. ges.Naturwissensch.zu Marburg 65,133 (1931) und Privatmitteilung von Herrn Prof.Dr. K.Brand.
2) W.Bausch, Diss.Giessen 1929; K.Brand u.W.Bausch, J.pr. (2) 127,223 (1930).

in den entsprechenden Inden-Abkömmling (VII,x = Cl)überzuführen[1]. An dessen Stelle wurde eine Additionsverbindung von der Zusammensetzung:



VIII.

erhalten.

Um den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Neigung von 1,1,4,4-Tetraaryl-butatrienen-1,2,3 (VI.) zur Umlagerung in 1,-Aryl-3-(diarylmethylen)-Indene (VII.) kennen zu lernen, beschäftigte ich mich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Brand mit der katalytischen Reduktion des 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2- trichloräthans (IX) und des 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthans(XXI). Ich bezog auch die elektrochemische Reduktion der genannten Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchungen ein, um festzustellen, ob diese sich nach der von Brand gefundenen Synthese in die entsprechenden Butine verwandeln liessen.

1) W.Bausch, Diss. Giessen 1929.
K.Brand u.W.Bausch, J.pr. (2) 127,223 (1930).

T E I L I und II.

1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan (IX.)wurde nach den Angaben von Othmar Zeidler[1] aus Chloralhydrat und Brombenzol unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure erhalten.

$$Cl_3 \cdot C \cdot CH(OH)_2 + 2C_6H_5Br \longrightarrow 2H_2O + Cl_3 \cdot C \cdot CH(C_6H_4Br)_2 \quad (IX.)$$

Die Verbindung spaltet unter dem Einfluss von Kalilauge Chlorwasserstoff ab und geht in 1,1-Di-(4-bromphenyl)-dichloräthen (X.) über:

$$Cl_3 \cdot C \cdot CH(C_6H_4Br)_2 + KOH \longrightarrow KCl + H_2O + Cl_2 \cdot C{=}C(C_6H_4Br)_2 \quad (X.)$$

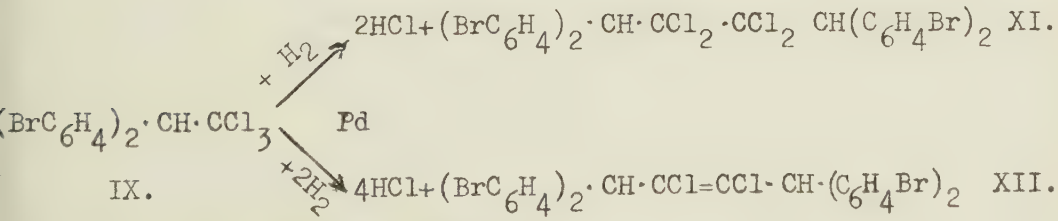
Die katalytische Reduktion des 1,1-Di(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthans (IX.) mit Calciumkarbonat-Palladium-Katalysator, den Busch und Stoeve[2] empfohlen haben, und der sich bei den Untersuchungen von Brand und seinen Mitarbeitern[3] im chemischen Laboratorium zu Giessen ausgezeichnet bewährt hatte, machte infolge gar zu häufigen Versagens des Katalysators zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Dass die Ursache für diese Schwierigkeiten nicht in dem Reinheitsgrade des 1,1-Di-(4- bromphenyl)-2,2,2-trichloräthans zu suchen war, ergab sich daraus, dass auch ein 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan hier im Pharmazeutisch-chemischen Institut nicht reduziert werden konnte, dessen Reduktion in Giessen ohne jede Schwierigkeit vor sich gegangen war. Es ist, wie aus dem Versuchsteil - Teil I - zu ersehen ist, bisher noch nicht gelungen, die Gründe für das Versagen des Calciumkarbonat-Palladium-Katalysators, auf das schon Busch und Stoeve[4] hingewiesen haben, restlos aufzuklären. Am wahrscheinlichsten dürfte sein, dass das Versagen auf Kontaktgifte, deren Art und Quelle noch nicht erkannt wurden, zurückgeführt werden muss.

1) Ber. 7,1180 (1874).
2) Ber.49,1064 (1916).
3) J.pr. (2) 115,351 (1927); J.pr. (2) 115,335 (1927); J.pr. (2) 127,219 (1930).
4) Ber.49,1064 (1916).

Bei der Suche nach einer anderen gegen solche Störungen weniger ampfindlichen Katalysatormischung fand ich schliesslich im Zinkoxyd-Palladium-Katalysator einen für meine Zwecke in jeder Weise geeigneten Katalysator. Der Katalysator ist viel bequemer und schneller zu bereiten als der bisher verwandte Calciumkarbonat-Palladium-Katalysator, und er hat bei den vielen Versuchen nicht ein einziges Mal versagt. Das bei Verwendung dieses Katalysators nebenher entstehende Zinkdipyridinchlorid stört den Reduktionsverlauf in keiner Weise, wenn seine Bildung auch eine etwas umständlichere Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit zur Folge hat.

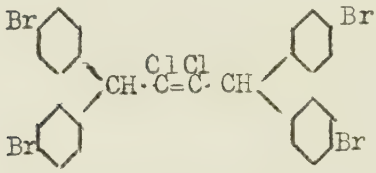
Di-(4-bromphenyl)-trichloräthan (IX.) ist auch in heissem Alkohol verhältnismässig schwer löslich, wodurch seine katalytische Reduktion zwar nicht verhindert, wohl aber erschwert wird. Die Ausbeute an Reduktionsprodukten betrug daher im besten Falle 40 %. Viel günstigere Ergebnisse hatte die Reduktion des Di-(4-bromphenyl)-trichloräthans (IX.) in Dioxan, welches die Verbindung auch schon bei Raumtemperatur wesentlich leichter aufnimmt als heisser Alkohol. Hier stieg die Ausbeute an Reduktionsprodukten auf 85 %. Aus diesem Grunde wurde im späteren Stadium der Arbeit nur noch Dioxan als Lösungsmittel angewandt. Zur Verwendung kam ein von der J.G.Farbenindustrie-Aktiengesellschaft bezogenes Dioxan, welches durch Ausfrieren leicht gereinigt werden konnte.

Je nach der angewandten Wasserstoffmenge lieferte die katalytische Reduktion des Di-(4-bromphenyl)-trichloräthans (IX.) entweder 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI.) oder aber 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII.) als Hauptprodukt.

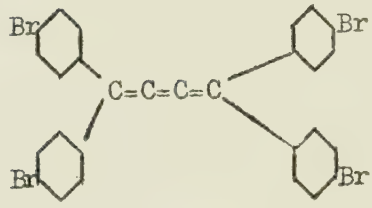


1,1,4,4-Tetra-(4- bromphenyl)-2,3-dichlorbuten - 2 (XII.), das also unmittelbar aus Di-(4-bromphenyl)-trichloräthan durch katalytische Reduktion in Dioxan in gu-

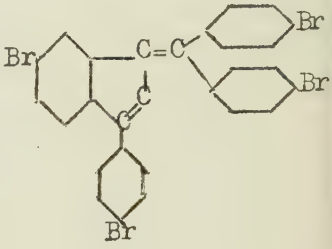
ter Ausbeute erhalten werden kann, verliert beim Kochen seiner amylalkoholischen Lösung mit Natriumäthylatlösung[1] zwei Mol Chlorwasserstoff und liefert in einer Ausbeute von 99 % das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1.2.3 (XIII.). Für die gleichzeitige Bildung von 1-4-Bromphenyl-3-(di-(4-bromphenyl)-methylen) - 5-brom-Inden (XIV) fehlten auch die geringsten Anzeichen.



+ $2C_2H_5ONa \longrightarrow 2NaCl + 2C_2H_5OH +$



XIII.



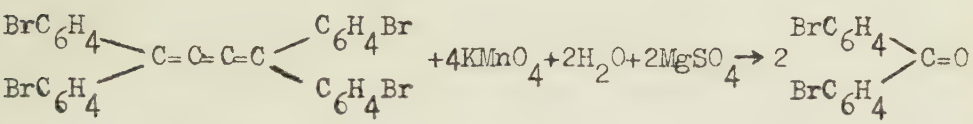
XIV.

Das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)2,3- dichlorbuten (XII.) zeigt mithin gegen Natriumalkoholat das gleiche Verhalten wie das von Bausch[2] dargestellte und untersuchte 1,1,4,4- Tetra-(4-chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten, aus dem das entsprechende Indenderivat (XIV, Br = Cl) ebenfalls nicht erhalten werden konnte. Dagegen war es mir nicht möglich, das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten in zwei stereoisomeren Formen zu gewinnen.

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3(VIII.) konnte ganz im Gegensatz zu dem von Brand[3] untersuchten 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (analog XIII.Br=H), welches sich in Acetonlösungals gegen Kaliumpermanganat sehr beständig erwies, von Kaliumpermanganat in Aceton-

1) Amylalkohol und Natriumäthylatlösung wurden wegen der geringen Löslichkeit des Tetra-(bromphenyl)-dichlorbutens in siedendem Alkohol benutzt.
2) Diss. Giessen, 1929, S.5.
3) Ber. 54, 1993 (1921).

lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat ohne Schwierigkeit zu dem p,p'-Dibrombenzophenon[1] (XV.) oxydiert werden, welch' letzteres als Oxim[2] näher charakterisiert wurde:



XIII. XV.

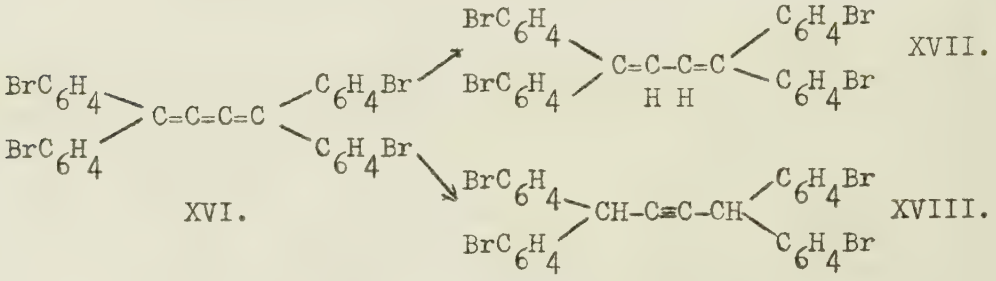
$$+2CO_2+2K_2SO_4+2Mg(OH)_2+4MnO_2$$

Auch im Verhalten gegen Kaliumpermanganat gleicht mithin das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 (XIII.) der von Brand und Bausch[3] beschriebenen analogen Chlorverbindung (XIII, Br = Cl). Es ist jedenfalls bemerkenswert, dass Chlor und Brom in p-Stellung zur Butatrien-Kette die Reaktionsfähigkeit der Tetraarylbutatriene gegen Kaliumpermanganat in Acetonlösung ganz beträchtlich erhöhen.

1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (VI,x=H) lieferte beim Kochen mit amalgamierter Zinkwolle und Eisessig in amylalkoholischer Lösung 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadien-1,3 (XVII, Br = H)[4]. 1,1,4,4-Tetra-(4-anisyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x = OCH_3) wurde von Zinkstaub und Eisessig nicht verändert, gab aber mit durch Palladium erregtem Wasserstoff 1,1,4,4-Tetra-(4-anisyl)-butadien-1,3 (XVII, x = OCH_3)[5] und 1,1,4,4-Tetra- (4-tolyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x = CH_3) lieferte bei der katalytischen Reduktion zunächst 1,1,4,4-Tetra-(4-tolyl)- butadien-1,3 (XVII, x = CH_3) und schliesslich 1,1,4,4-Tetra-(4-tolyl)-butan[6]. Dagegen wurde aus 1,1,4,4- Tetra-(4-chlorphenyl)-butatrien (VI, x = Cl) mit Zinkstaub und Eisessig 1,1,4,4-Tetra-(4-chlorphenyl)-butadien-1,3 (XVII, Br = Cl) und 1,1,4,4-Tetra-(4-chlorphenyl)-butin-2 (XVIII, Br = Cl) erhalten[7].

1) E.Hoffmann, A. 264,164 (1891); M.Schöpf, Ber. 24,3768 (1891).
2) E.Hoffmann, A. 264,164 (1891).
3) J.pr. (2) 127,223 (1930).
4) K.Brand, Ber. 54,2005 (1921).
5) K.Brand und F.Kercher, Ber. 54,2015 (1921).
6) K.Brand und G.Wendel, J.pr. (2) 115,246 (1927).
7) K.Brand und W.Bausch, J.pr. (2) 127,238 (1930).

Bei der Reduktion von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 (XVI.) mit Zinkstaub und Eisessig konnte ich in einer Ausbeute von 85 % 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) erhalten, welches auch auf elektrochemischem Wege nach K.Brand dargestellt wurde (s.u.). Es ist aber sehr wohl möglich, dass auch in geringer Menge 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 (XVII.) entstanden war und nur nicht gefasst werden konnte. Hierfür würde sprechen, dass die ersten Butinkristallisationen schwach grünlich gefärbt waren. Sie verloren diese Farbe erst beim Behandeln mit Tierkohle.



XVI.

XVII.

XVIII.

Also auch im Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig ähnelt das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien im wesentlichen der entsprechenden Chlorverbindung und unterscheidet sich von den früher von Brand und Mitarbeitern untersuchten Tetraarylbutatrienen.

Ein eigenartiges und noch nicht ganz geklärtes Verhalten zeigte das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 gegen Chlorwasserstoff. Trockener Chlorwasserstoff war in Chloroform ohne Einfluss auf das Butatrien. Auch Eisessig, der mit wenigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt war, übte selbst nach 30-stündigem Kochen keinen Einfluss auf das Butatrien aus. Dagegen wurde bei mehrtägigem Erwärmen des Butatriens mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, im Bombenrohr auf 100° das eine Mal eine Anlagerungsverbindung von Chlorwasserstoff an das Butatrien (XIX.), das andere Mal aber eine vom Butatrien deutlich verschiedene Verbindung erhalten, deren Analyse auf das Butatrien und damit auch auf das 1-4-Bromphenyl-3-(di-(4-bromphenyl) -methylen)-5-brom-inden (XIV.) stimmte. Leider war die Ausbeute an der letzteren so gering, dass eine Konstitutionsbestimmung derselben unmöglich war. Die Additionsverbindung aus Butatrien und Chlorwasserstoff (XIX.) wurde beim Kochen mit Natriumalkoholatlösung in das 1,1,4,4-Tetra-

(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 zurückverwandelt:

$$(BrC_6H_4)_2 \cdot C_4 \cdot HCl \quad (C_6H_4Br)_2 + NaOC_2H_5 \longrightarrow NaCl + C_2H_5OH +$$

XIX. $(BrC_6H_4)_2 \cdot C{=}C{=}C{=}C \cdot (C_6H_4Br)_2$

XIII.

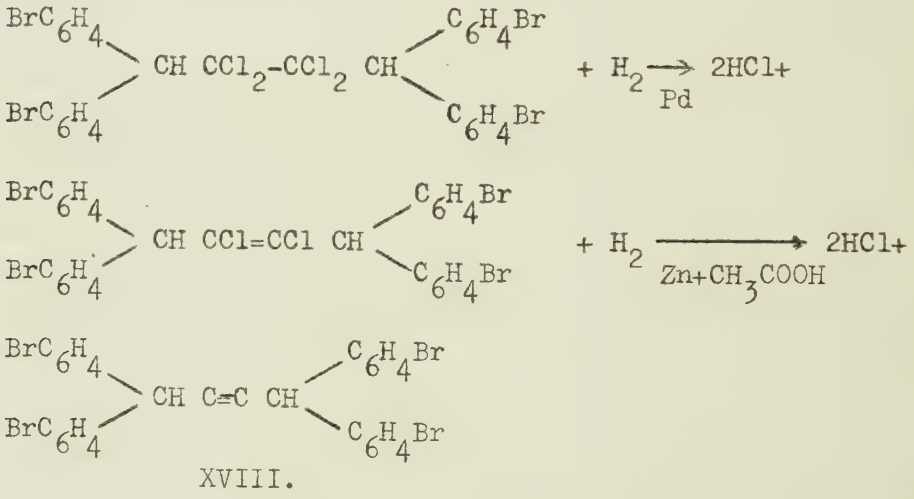
Mithin scheint das 1,1,4,4-Tetra- (4- bromphenyl)-butatrien-1,2,3 in bezug auf sein Verhalten gegen Chlorwasserstoff zwischen dem 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 und dem 1,1,4,4-Tetra-(4-chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (XIII, Br = Cl) zu stehen.

Wie andere 1,1,4,4-Tetraaryl-butatriene[1], so wird auch das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)- butatrien -1,2,3 durch Licht in eine grünliche Verbindung verwandelt, deren Mol-Gew. wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Campher nicht bestimmt werden konnte. Zu einer Makro-Molekulargewichtsbestimmung reichte aber die erhaltene Menge des Umwandlungsproduktes nicht aus.

K.Brand[2] erhielt bei der Reduktion von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI, Br = H) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinkstaub und Alkohol und ebenso mit Wasserstoff unter dem Einfluss von Palladium stets nur 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlor-buten- 2 (XII, Br = H). Es gelang aber nicht, auch die beiden letzten Chloratome durch Reduktion zu entfernen. Im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigten das 1,1,4,4-Tetra-(4-tolyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI, Br = CH_3)[3], das 1,1,4,4-Tetra-(4-anisyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI, Br = OCH_3)[4] und das 1,1,4,4-Tetra-(4-phenetyl)-2,2,3,3 -tetrachlorbutan (XI, Br = OC_2H_5)[5]. Dagegen lieferten die entsprechenden 1,1,4,4-Tetraaryl-2,2,3,3-tetrabrombutane (XI, Br = H[6], CH_3 [3], OCH_3[4]; Cl = Br) unter den gleichen Reduktionsbedingungen die entsprechenden 1,1,4,4-Tetraarylbutine-2 (Br = H, CH_3, OCH_3). Auch 1,1,4,4-Tetra-(-phenetyl)-2,3-dibrombuten-2 (XII, Br = OC_2H_5; Cl

1) S.3, Anm. 1,2,3 und 4 und S.8, Anm.3.
2) Ber. 54,1997, 1998, 1999 u.1990 (1921).
3) K.Brand und G.Wendel, J.pr.(2) 115,342 u.349 (1927).
4) K.Brand und F.Kercher, Ber. 54,2011, 2012 (1921). K.Brand und O.Horn, J.pr. (2) 115,365 (1927) erhielten bei der katalytischen Reduktion von Tetraanisyltetrachlorbutan in geringer Menge auch Tetraanisylbutadien-1,3.
5) K.Brand und O.Horn, J.pr. (2) 115,362 (1927).
6) K.Brand, Ber.54,2000 (1927).

= Br) konnte sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Zinkstaub und Alkohol zu 1,1,4,4-Tetra-(4-phenetyl)-butin-2 (XVIII, Br = OC_2H_5) reduziert werden[1]). Einen ganz anderen Verlauf nahm dagegen die Reduktion von 1, 1,4,4-Tetra-(4-chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI, Br = Cl). Es lieferte bei der katalytischen Reduktion mit Palladium-Calciumkarbonat und Wasserstoff das 1,1,4, 4-Tetra-(4-chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII, Br = Cl), dageger mit Zinkstaub und kochendem Eisessig das 1,1,4, 4-Tetra-(4-chlorphenyl)-butin-2 (XVIII, Br = Cl)[2]).Dasselbe Verhalten zeigte das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl) -2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI.) und das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII.). Ersteres ging bei der Reduktion mit Wasserstoff und Palladium in letzteres über, welches beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII) lieferte:



XVIII.

Das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) wurde beim Kochen mit Natriumalkoholat in amylalkoholischer Lösung in 1,1,4,4-Tetra-(4- bromphenyl)-butadien-1,3 (XX.) umgelagert und widerstand der Reduktion durch Zinkstaub und Eisessig.

1) K.Brand und W.Bausch, J.pr.(2) 127,228 (1930).
2) K.Brand und W.Bausch, J.pr.(2) 127,228 (1930).

Zum Vergleich mit dem aus 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII. erhaltenen 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) wurde dieses Butin auch auf elektrochemischem Wege nach der Methode von K.Brand[1], die sich für die Darstellung von 1,1,4,4-Tetra-arylbutinen (analog XVIII) ausgezeichnet bewährt hat, aus dem 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan (IX.) dargestellt:

$$2Cl_3 \cdot C \cdot CH \cdot (C_6H_4Br)_2 + 6H^+ + 6\ominus \rightarrow 6H^+Cl^- +$$

IX. $(BrC_6H_4)_2 \cdot CH \cdot C{\equiv}C \cdot CH \cdot (C_6H_4Br)_2$

XVIII.

Als Kathode fand in allen Fällen ein Bleizylinder Anwendung und als Lösungsmittel für das Di-(bromphenyl)-trichloräthan der von Brand empfohlene Äthylalkohol. Da die Ausbeute an dem gesuchten 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) unter diesen Bedingungen aber nur etwa 10 % betrug - wohl infolge des während der Elektrolyse auf der Kathode abgeschiedenen, auch in heissem verd.Alkohol schwer löslichen Butins - , wurde bei den späteren Versuchen der Alkohol durch das heute wohlfeile Dioxan ersetzt. Im Dioxan ist schon das 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan (IX.)viel leichter löslich als in Alkohol, und es konnte deshalb ohne Schwierigkeiten eine doppelt so konzentrierte Kathodenlösung benutzt werden wie bei der Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel. Das hat den Vorteil,dass der elektrische Strom viel besser ausgenutzt wird als in der verdünnten alkoholischen Lösung. Obendrein durfte erwartet werden, dass auch die Abscheidung des Reduktionsproduktes in geringerem Umfang erfolgen würde als in alkoholischer Lösung. Dioxan hat sich tatsächlich als ein sehr gut geeignetes Lösungsmittel bei der kathodischen Darstellung von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) erwiesen; ich erhielt diese Verbindung in einer Ausbeute von 47 %, bezogen auf das angewandte 1,1-Di(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan. Die Stromausbeute ist natürlich auch bei Anwendung von Dioxan noch gering, doch spielt das in diesem Falle gegenüber der Stoffausbeute keine ausschlaggebende Rolle.

1) K.Brand, Ztschr. Elektrochem.1910,669 (1910).
K.Brand und M.Matsui, Ber.46,2942 (1913).
K.Brand, O.Horn, W.Bausch, J.pr.(2) 127,240 (1930).

Für die Gewinnung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege dürfte Dioxan in vielen Fällen - namentlich da, wo es sich um in Alkohol schwer lösliche Verbindungen handelt - dem Alkohol vorzuziehen sein. Allerdings kommen nach den bisherigen Erfahrungen nur solche elektrochemischen Reaktionen in Frage, bei denen die Kathodenflüssigkeit nicht alkalisch wird.

Das auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) war mit dem aus dem 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2(XII.)erhaltenen vollkommen identisch und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung nahezu quantitativ das von E.Hoffmann[1]) und M.Schöpf[2]) beschriebene p,p'-Dibrombenzophenon (XV.):

$$(BrC_6H_4)_2\cdot CH\cdot C\equiv C\cdot CH\cdot (C_6H_4Br)_2 + 7O \xrightarrow{CrO_3+CH_3COOH} 2(BrC_6H_4)_2\cdot CO + 2CO_2 + H_2O$$

XV.

Bei mehrstündigem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat wurde das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 (XVIII.) in das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 (XX.) verwandelt.

$$(BrC_6H_4)_2\cdot CH\cdot C\equiv C\cdot CH\cdot (C_6H_4Br)_2 \longrightarrow (BrC_6H_4)_2 < C=CH-CH=C < (C_6H_4Br)_2$$

XX.

Analyse, Verhalten bei der Oxydation und diese Umlagerung zeigen einwandfrei, dass die durch elektrochemiche Reduktion des Di-(4-bromphenyl)-trichloräthans erhaltene Verbindung wirklich das Tetra-(bromphenyl)-butin (XVIII.) ist.

Auch das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 (XX.) gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Kohlensäure und fast quantitativ p,p'-Dibrombenzophenon (XXI.):

$$(BrC_6H_4)_2\cdot C=CH-CH=C(C_6H_4Br)_2 + 7O \rightarrow 2(BrC_6H_4)_2CO + 2CO_2 + H_2O$$

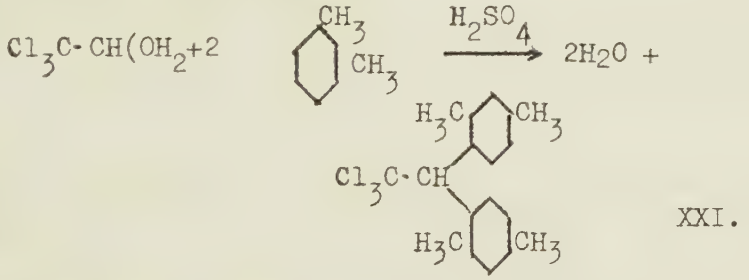
XX. XV.

während es beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung vollkommen unverändert blieb.

1) A.264,162 (1891). 2) Ber.24,3768 (1891).

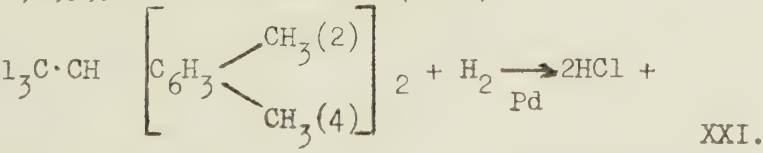
T E I L III.

1,1,4,4-Tetra-(4-tolyl)-butatrien-1,2,3 (VI, x=CH_3) lagert sich nach den Beobachtungen von Brand[1] unter dem Einfluss von kochendem Eisessig viel schneller in das entsprechende Indenderivat (VII,x = CH_3) um, als 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3 (VI,x = H). Methylgruppen in p-Stellung zur Butankohlenstoffkette beschleunigen mithin den Übergang der Tetraarylbutane in die entsprechenden Inden- Abkömmlinge. Man sollte erwarten, dass die Neigung der Tetraarylbutatriene zur Umlagerung in die isomeren Inden-Abkömmlinge durch den Eintritt einer zweiten Methylgruppe - und zwar in o-Stellung zur Butankohlenstoffkette - eine weitere Steigerung erfährt. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage versuchte ich auf den in Teil I und II für die Gewinnung von Tetrabromphenylbutatrien beschriebenen Wegen zu dem 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-butatrien-1,2,3 (XXIV.) zu gelangen. Die Herstellung von 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthan (XXI) aus Chloralhydrat und 1,3-Xylol gelang ohne jede Schwierigkeit nach der Vorschrift von Elbs und Förster[2]:



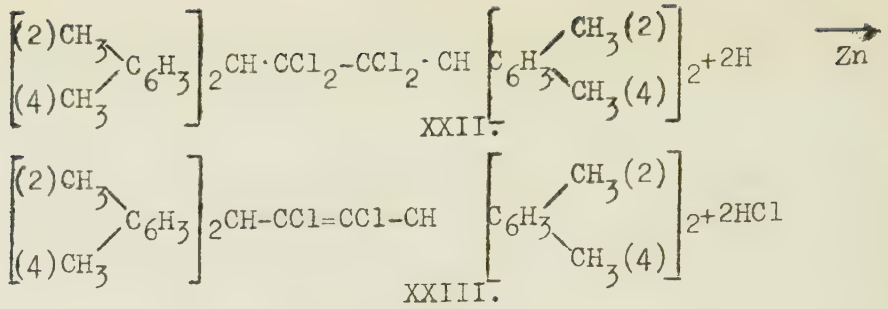
XXI.

Auch die katalytische Reduktion von Di-(2,4-xylyl)-trichloräthan (XXI.) mit durch Zinkoxyd-Palladium erregtem Wasserstoff in Dioxanlösung verlief normal und führte zu einer Verbindung, deren Analyse auf die Zusammensetzung $C_{36}H_{38}Cl_4$ stimmte, also auf 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XXII).



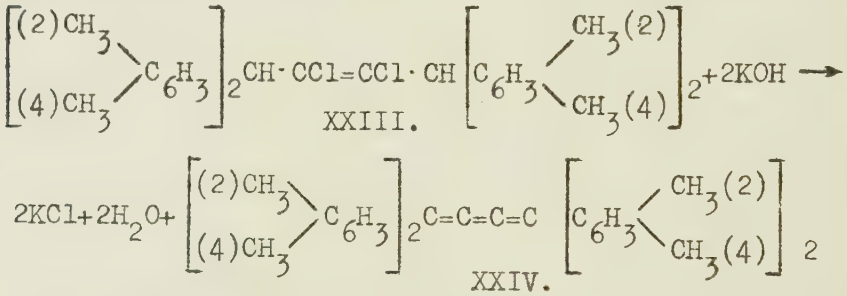
XXI.

1) Vgl. S.4, Anm.1.
2) J.pr. (2) 39,300 (1888). J.pr. (2) 47,46,47 (1893).

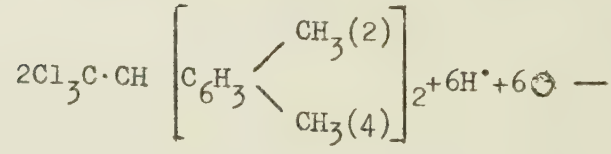


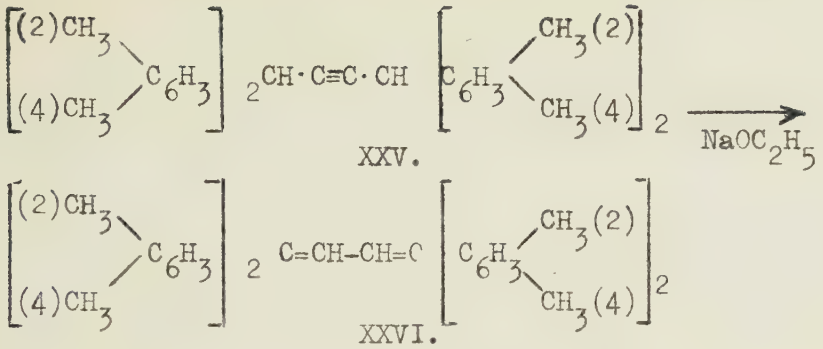
Ebenso glückte die Reduktion von Tetra-(2,4-xylyl)-tetrachlorbutan (XXII.) zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,3,-dichlorbutens-2 (XXIII.), sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Zinkstaub und Alkohol.

Aber allen Versuchen, aus diesem Buten-Abkömmling (XXIII.) durch Kochen mit amylalkoholischer Natriumäthylatlösung zwei Moleküle Chlorwasserstoff abzuspalten, blieb der gewünschte Erfolg bisher versagt: das gesuchte 1,1, 4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-butatrien-1,2,3 (XXIV.)konnte noch nicht erhalten werden.



Die kathodische Reduktion des Di-(2,4-xylyl)-trichloräthans (XXI.) in mit Salzsäure angesäuerter Dioxanlösung verlief in ganz normaler Weise und führte in einer Ausbeute von 20 % zu dem 1,1,4,4-Tetra-(2,4- xylyl)-butin-2 (XXV.). Auffallenderweise gelang es aber bisher nicht, das Tetra-(2,4-xylyl)-butin-2 durch alkoholische Natriumäthylatlösung in das isomere 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-butadien-1,3 (XXVI.) überzuführen.





XXV.

XXVI.

Um die Ursache für die Beständigkeit von Tetraarylbutin (XXV.) gegen Natriumalkoholat zu ermitteln, wird eine quantitative Verfolgung der Umlagerung von Tetraarylbutinen in Tetraarylbutadiene nötig sein.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Teil I.

Versuchsanordnung und Katalysator.

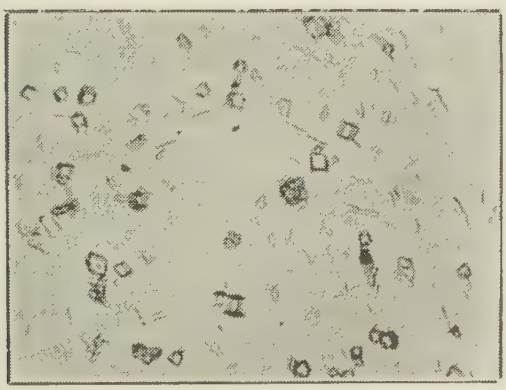
A. Heizeinrichtung für die Schüttelente.

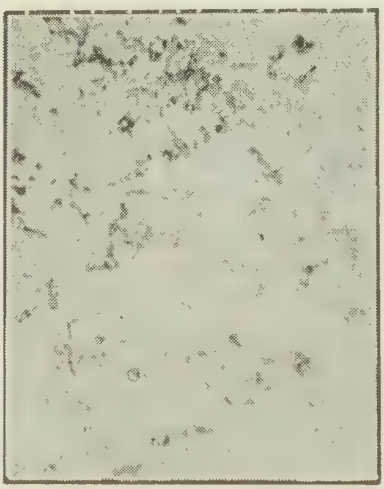
Bei den ersten Versuchen wurde der Inhalt der Schüttelente durch eine kleine Sparflamme auf 50° erwärmt. Da diese Heizart zu ungleichmässiger Erwärmung des Enteninhalts führte und unbequem war, wurde sie später durch eine elektrische Widerstandsheizung ersetzt, welche zunächst folgendermassen eingerichtet wurde:

Die Ente wurde mit einer einfachen Lage von dünnem Asbestpapier umgeben, auf diese der Widerstandsdraht aufgewickelt und letzterer mit einer Hülle aus starker Asbestpappe umschlossen. Da bei dieser Einrichtung die Enten zersprangen, wurde sie später durch folgende ersetzt, die sich sehr gut bewährte. Die Ente hatte eine Länge von 19 cm, einen Durchmesser von 6,2 cm und ein Fassungsvermögen von 460 ccm. Sie wurde zunächst zur gleichmässigen Wärmeübertragung mit einer ein- bis zweifachen Schicht aus Stanniol und hierauf mit dünnem Asbestpapier umwickelt, und zwar in der Weise, dass die untere Hälfte der Ente zwei, die obere dagegen fünf Lagen Asbestpapier erhielt. Dadurch wurde erreicht, dass der Teil der Ente, welcher die Reduktionsflüssigkeit enthält, stärker erwärmt wurde als der darüber befindliche mit Wasserstoff gefüllte Raum. Auf dieser Asbestpapierunterlage wurden 5,5 m "Cecas"-Widerstandsdraht von 0,6 mm Durchmesser und 20 Ohm Widerstand in 27 Windungen aufgewickelt und an den Enden mit Klemmen versehen. Schliesslich wurde dieser Draht mit einer dicken Hülle aus Asbestpappe, die in feuchtem Zustand aufgetragen wurde, umgeben. Die äussere Hülle wurde vor dem Gebrauch bei mässiger Wärme vorsichtig getrocknet. Bei Verwendung eines Vorschaltwiderstandes von 150 Ohm wurde mit der Lichtleitung von 220 Volt eine Stromstärke von 1,3 Ampère und in der Reduktionsflüssigkeit bei energischem Schütteln eine fast gleichmässig bleibende Temperatur von 65° erzielt.

B. Katalysator.

Als Katalysator fand zunächst der von Busch und Stoeve[1] empfohlene Calciumkarbonat-Palladium-Katalysator mit Erfolg Anwendung, der sich bei den von K.Brand und dessen Mitarbeitern[2] ausgeführten Untersuchungen in der Tetraarylbutanreihe bisher stets vortrefflich bewährt hatte. Wider Erwarten versagte dieser Katalysator gelegentlich vollkommen, und zwar auch dann, wenn das auf dem Calciumkarbonat niedergeschlagene Palladium-2-hydroxyd durch Wasserstoff zu schwarzem Palladium reduziert worden war. Schon Busch[3] hat das Versagen des Calciumkarbonat-Palladium-Katalysators bei der Reduktion von Halogenverbindungen beobachtet.Er hält es für wahrscheinlich, dass das Ausbleiben der katalytischen Wirkung des Calciumkarbonat-Palladium-Katalysators durch "irgendwelche Infektion" der Arbeitsräume verursacht wurde.Bei der mikroskopischen Betrachtung der verschiedenen von mir benutzten Calciumkarbonat-Palladium- Katalysatoren wurde festgestellt, dass bei manchen derselben das Calciumkarbonat durch Palladium-2-hydroxyd braungelb angefärbt war, bei anderen dagegen nicht. In der letzteren Sorte von Katalysatoren liessen sich unter dem Mikroskop verhältnismässig grosse Kalkspatkristalle erkennen,wäh-





1) Ber. 49,1064 (1916).
2) J.pr. (2) 115,351,352 (1927); J.pr.(2) 115,336 (1927); K.Brand, Ber.54,1988,2001 (1921);J.pr.(2)127,222,225 (1930).
3) Ztschr.f.angew.Chem.31,232 (1918).

rend die erstere Art von Katalysatoren aus feinverfilzten Nädelchen, wahrscheinlich Aragonitkristallen[1] bestand. Wie W.Meigen[2] festgestellt hat, schlägt der Aragonit aus einer kochenden Kobaltnitratlösung basisches Kobaltkarbonat auf sich nieder, während Kalkspat dies nicht tut. Es lag daher die Annahme nahe, dass sich Aragonit und Kalkspat in gleicher Weise auch gegen Palladium-2-chloridlösung verhalten.

Bei der Prüfung einer grossen Zahl von Katalysatoren ergab sich, dass diese versagten, wenn ihr mikroskopisches Bild Kalkspatkristalle zeigte, während alle wirksamen Katalysatoren unter dem Mikroskop die feinen verfilzten Nädelchen von Aragonit erkennen liessen. Aber auch Katalysatoren, deren mikroskopisches Bild eine günstige Wirkung erwarten liess, versagten verschiedentlich. Ich habe daher noch folgende Katalysatoren auf ihre Brauchbarkeit zur Reduktion von Diaryltrichloräthanen geprüft:

a) Bariumkarbonat-Palladiumkatalysator.

Er wurde in der gleichen Weise bereitet wie der von Busch und Stoeve empfohlene Calciumkarbonatkatalysator und enthielt 2 % Palladium. Der Katalysator wirkte zwar bei der Reduktion von Di- (4-bromphenyl)-trichloräthan, aber äusserst langsam.

b) Magnesiumkarbonat-Palladiumkatalysator,

der ebenfalls ähnlich dem Calciumkarbonat-Palladiumkatalysator von Busch und Stoeve dargestellt wurde, sah zwar gelbbraun aus, wurde aber beim Behandeln mit Wasserstoff in wässriger Anschwemmung nicht einmal schwarz.

c) Zinkoxyd-Palladiumkatalysator.

Dieser bestand aus einer einfachen Anschüttelung von reinem Zinkoxyd mit einer 0,2 %igen Palladium-2-chloridlösung, die ohne weiteres bei der Reduktion verwandt wurde. Dieser Katalysator hat sich bei meinen Versuchen ausgezeichnet bewährt und nicht ein einziges Mal versagt. Allerdings bildet der Katalysator bei der Reduktion der Diaryltrichloräthane in Gegenwart von Pyridin das (Zinkdipyridin)-chlorid $[(C_5H_5N)_2Zn]Cl_2$ vom Fp. 200°[3], welches die Abscheidung des entstandenen Reduktionsproduktes etwas kompliziert, im übrigen aber nicht stört.

1+2) Centralbl.f.Mineralogie 577 u.578 (1901) Freiburg i.Br.
3) Monari, J. 629 (1884).

Teil II.

Untersuchung von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan.

1. Darstellung von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan[1].

157 gr (= 1 Mol) Brombenzol und 83 gr (= 0,5 Mol) Chloralhydrat wurden mit dem 5-fachen Volumen konz.Schwefelsäure mehrere Stunden geschüttelt, bis sich die Masse zusammengeballt hatte, und eine Probe der Mischung nach dem Eingiessen in Wasser fest wurde.Die Reaktionsmischung wurde darauf in viel kaltes Wasser gegossen und bis zum Festwerden mit einem Glasstab gut durchgeknetet. Die kristalline Masse wurde mit Wasser gut ausgewaschen und das Wasser abgegossen. Das 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan schmolz nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol bei 144°.Die Löslichkeit von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan im Alkohol beträgt 1:30, in Dioxan ist die Verbindung leicht löslich.

2. Darstellung von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2.2-dichloräthen.

Die siedende Lösung von 2 gr 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan in 60 ccm Alkohol wurde nach Zusatz einer Lösung von 5 gr Kaliumhydroxyd in der erforderlichen Menge Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht und darauf der grösste Teil des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand schied ganz schwach gelb gefärbte Blättchen oder lange, breite Nadeln und Kaliumchlorid ab. Zur Lösung des Kaliumchlorids wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Di-(4-bromphenyl)-dichloräthen abgesaugt. Es bildete nach dem Auswaschen des Wassers und mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol vollkommen farblose Nadeln vom Fp.123,5°. Ausbeute 1,5 gr = 83%.

4,485 mg Subst. gaben 6,865 mg CO_2 u.0,895 mg H_2O
5,038 mg " " 7,690 mg CO_2 u.0,960 mg H_2O
3,331 mg " " 1,883 mg = 56,51 % Cl+Br
10,422 mg " " 16,935 mg AgHal.

1) Othmar Zeidler, Ber. 7,1180 (1874).

7,330 mg AgCl + 9,605 mg AgBr = 16,935 mgAgHal
$C_{14}H_8Cl_2Br_2$:

Ber. C 41,3; H 2,0; Cl 17,4; Br 39,3
Gef. C 41,7; H 2,2; Cl 17,4, Br 39,2
41,6; 1,7

1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2-dichloräthen löst sich sehr leicht in kaltem Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Benzin, Aceton, Essigester, leicht in heissem Amylalkohol und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

3. Katalytische Reduktion von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan.

a) Reduktion in alkoholischer Lösung.

0,5 gr reines Zinkoxyd wurden mit 10 ccm reinem Alkohol und 10 ccm Wasser zu einem feinen Brei angerührt, dieser in eine Schüttelente gebracht und nach Zusatz von 10 ccm einer 0,2 %igen Palladiumchlorürlösung so lange in strömendem Wasserstoff geschüttelt, bis der Brei vollkommen schwarz geworden war. Nun wurden in die Schüttelente - ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen - zunächst 50 ccm reiner Alkohol, dann 9 gr (= 0,02 Mol) Di-(4-bromphenyl)-trichloräthan und schliesslich eine Mischung von 50 ccm Alkohol und 10 ccm Pyridin (prssm.) eingefüllt. Die Ente wurde jetzt unter Vermeidung von Luftzutritt an die mit Wasserstoff gefüllte Bürette angeschlossen und unter Erwärmen auf 65° bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. Aufgenommen wurden im Durchschnitt 448 ccm Wasserstoff von 760 mm Druck und 0°. In der Ente konnten nach dem Erkalten Prismen und grössere Nadeln neben dem schwarzen Katalysator beobachtet werden. Die ausgeschiedenen festen Stoffe wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und mit Chloroform ausgekocht. Aus der filtrierten und noch heiss mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten Chloroformlösung schied sich ein Gemisch von Tetra-(4-bromphenyl)-buten und (Dipyridinzink)-chlorid[1]) ab. Letzteres zeigte den von Monari angegebenen Fp. 200° und gab nach dem Lösen in verdünnter Essigsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Zinksulfid. Dem aus (Dipyridinzink)-chlorid und Tetra-(4-bromphenyl)-buten bestehenden Gemisch

1) J. 629 (1884).

wurde ersteres durch kochende verdünnte Essigsäure oder Alkohol entzogen und das ungelöste Tetra-(4-bromphenyl)-buten aus siedendem Essigester umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester wurde das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 in kurzen Prismen vom Fp. 286° erhalten.

Ausbeute: bis zu 40 %.

4,310 mg Subst.gaben 7,160 mg CO_2 u. 1,080 mg H_2O

3,372 mg " " 1,759 mg = 52,16 % Cl+Br

11,195 mg " " 15,730 mg AgHal

4,340 mg AgCl + 11,390 mg AgBr
= 15,730 AgHal

$C_{28}H_{18}Cl_2Br_4$:

Ber. C 45,1; H 2,4; Cl 9,5; Br 42,9

Gef. C 45,3; H 2,7; Cl 9,6; Br 43,2

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 ist leicht löslich in siedendem Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in siedendem Eisessig und Amylalkohol, sehr schwer in Alkohol.

b) Reduktion in Dioxanlösung.

α) Reduktion bis zum 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten.

1 gr Zinkoxyd wurde mit 10 ccm 0,2%iger Palladiumchlorürlösung verrieben und in der Ente mit Wasserstoff reduziert. Ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, wurden in die Ente eine Lösung von 9 gr (= 0,02 Mol) Dibromdiphenyltrichloräthan in 80 ccm Dioxan und 10 ccm Pyridin eingebracht und bei 65° bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. Aufgenommen wurden 448 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm. Das in kurzen farblosen Prismen abgeschiedene Reduktionsprodukt wurde zusammen mit dem Katalysator, der im wesentlichen nur noch aus fein verteiltem Palladium bestand, und sich zuerst auf dem Nutschfilter absetzte, abgesaugt und getrocknet. Das Reduktionsprodukt konnte ohne Schwierigkeiten von dem Katalysator abgetrennt werden und wog nach dem Trocknen 6,65 gr. Es war frei von Zinksalzen. Berechnet auf

Tetra-(4-bromphenyl)-dichlorbuten, von dem 7,58 gr erhalten werden sollen, beträgt die Ausbeute mithin 87 %. Das Reduktionsprodukt wurde zunächst aus siedendem Chloroform unter Zusatz von Alkohol, dann aus siedendem Essigester umkristallisiert und schmolz bei 289°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge lieferte es das bei 299° schmelzende Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien.

ß) Reduktion bis zum 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan.

9 gr Di-(4-bromphenyl)-trichloräthan wurden in der unter α) beschriebenen Weise mit katalytisch erregtem Wasserstoff so lange geschüttelt, bis 245 ccm (berechnet für 0,01 Mol Wasserstoff: 224 ccm von 0° und 760 mm) Wasserstoff verbraucht worden waren. Der Enteninhalt wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet und lieferte ein Gemisch aus 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan und 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 in einer Ausbeute von durchschnittlich 3 bis 3,5 gr, also etwa 40 bis 45 %. Das Gemisch liess sich durch fraktionierte Kristallisation aus siedendem Essigester trennen. Zunächst schied sich das bei 286° schmelzende Buten ab, dann folgte ein Gemisch von Butan und Buten, Fp. 260°, die Mutterlauge von diesem gab auf Zusatz von Alkohol Prismen des Butans Fp. 299° (unter Braunfärbung). Während das Tetra-(bromphenyl)- dichlorbuten schon nach kurzem Kochen mit alkoholischer Kalilauge "Butatrien-Reaktion" gibt, zeigte das Tetra-(bromphenyl)-tetrachlorbutan unter den gleichen Bedingungen äusserlich keine Veränderung.

4,649 mg Subst.gaben 7,05 mg CO_2 u. 0,960 mg H_2O

3,055 mg " " 1,719 mg Cl + Br = 56,26 %

10,656 mg " " 17,280 mg AgHal

7,480 mg AgCl + 9,800 mg AgBr = 17,280 AgHal

$C_{28}H_{20}Cl_4Br_4$:

Ber. C 41,2; H 2,2; Cl 17,4; Br 39,2

Gef. C 41,4; H 2,3; Cl 17,4; Br 39,2

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan ist in siedendem Chloroform, Benzol und Essigester leicht, in Alkohol in der Kälte und Hitze sehr schwer löslich.

4. Darstellung von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 und dessen Verhalten.

a) 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3.

2,5572 gr 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 wurden am Rückflusskühler mit 250 ccm Amylalkohol auf dem Heiztrichter gekocht, wobei sich das Buten nicht vollkommen löste. Die siedende Flüssigkeit wurde darauf mit einer Lösung von 2,5 gr Natrium in 70 ccm absolutem Alkohol versetzt und nahm sofort Orangefarbe an. Nach 8-stündigem Kochen am Rückflusskühler wurden die abgeschiedenen orangen Nadeln abfiltriert und nacheinander mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen. Amylalkoholische Mutterlauge, Waschalkohol und -wasser wurden unter Vermeidung von Verlusten aufgefangen und in der unten beschriebenen Weise untersucht. Das abgesaugte Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien wurde mehrmals aus Chloroform und Alkohol sowie aus Essigester umkristallisiert und zeigte den Fp. 299°.

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 ist leicht löslich in kaltem Benzol, siedendem Chloroform, schwer in siedendem Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Aceton und fast unlöslich in Alkohol.

4,195 mg Subst. gaben 7,715 mg CO_2 u. 1,120 MgH_2O

4,502 mg " " 5,020 mg AgBr

$C_{28}H_{16}Br_4$:

Ber. C 50,0; H 2,4; Br 47,6

Gef. C 50,15; H 2,9; Br 47,5.

Ausbeute an Tetra-(bromphenyl)-butatrien betrug 2,3 gr statt 2,31 gr = 99 %. Die von dem Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien abgetrennte amylalkoholische Mutterlauge wurde zusammen mit dem Waschalkohol und Waschwasser der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis der gesamte Amylalkohol übergegangen war. Der Kolbenrückstand enthielt noch eine ganz geringe Menge einer harzigen Masse, die sich nach dem Umkristallisieren als Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 erwies. In dem Filtrat von dieser wurde das Chlor nach Volhard titriert und 0,2435 gr Chlor gefunden gegen 0,2435 gr Chlor, welche aus 2,5572 gr Tetra-(4-bromphenyl)-dichlorbuten-2 zu erwarten waren. Eine Triarylbenzofulvenverbindung wurde nicht gefunden.

b) Oxydation von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3- zu 4,4,'-Dibrombenzophenon.

Die siedende Lösung von 1 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien in 300 ccm Aceton wurde mit einer Lösung von 3 gr Magnesiumsulfat in wenig Wasser und darauf in kleinen Gaben mit einer Lösung von 2,2 gr Kaliumpermanganat in 100 ccm Aceton versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit verlor bald unter Abscheidung von Braunstein ihre violette Farbe. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde die Lösung durch Abdestillieren des Acetons eingeengt und schied hierauf gelblich-grüne Blättchen ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den von E. Hoffmann[1] und M. Schöpf[2] für das 4,4'-Dibrombenzophenon angegebenen Fp. 172° zeigten. Ausbeute: 0,8 gr 4,4'-Dibrombenzophenon = 80 %.

b') 4,4'-Dibrombenzophenonoxim.

0,5 gr 4,4'-Dibrombenzophenon wurden mit 0,5 gr salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol angerührt und vier Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Eingiessen der Lösung in Wasser abgeschiedene Dibrombenzophenonoxim wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst. Die bis zur Trübung mit Wasser versetzte heisse alkoholische Lösung schied beim Erkalten das Oxim in feinen fast farblosen Nadeln ab, welche, entsprechend den Angaben von E. Hoffmann[3] bei 147° schmolzen.

c) Reduktion des 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatriens zu 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2.

Zu der siedenden Aufschwemmung von 1,4 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien in 100 ccm Eisessig wurden nach und nach 10 gr Zinkstaub in kleinen Anteilen gegeben. Das Butatrien ging hierbei in Lösung und diese, welche anfangs gelb aussah, wurde bald vollkommen farblos. Nach mehrstündigem Kochen wurde die siedende Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat im Vakuum fast ganz vom Eisessig befreit. Der aus einem Gemisch von Tetra-(4-bromphenyl)-butin und Zinkacetat bestehende Rückstand wurde zur Lösung des letzteren mit Wasser versetzt und das Butin abgesaugt. Nach dem Waschen mit Wasser und

1) A. 264,162 (1891).
2) Ber. 24,3768 (1891).
3) A. 264,164 (1891).

Trocknen wurde das Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 aus siedendem Essigester umkristallisiert und zunächst in schwach grünlich gefärbten Nädelchen erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester verloren die Butinkristalle ihre schwach grünliche Farbe, die vielleicht von nebenher entstandenen geringen Mengen 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 herrührt, vollkommen, und die nunmehr farblosen Nädelchen des 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butins-2 zeigten den Fp. 198,5°. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf S. 30 beschriebenen auf elektrochemischem Wege erhaltenen 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 betrug 198,5°. Statt 1,4 gr wurden 1,2 gr an Butin erhalten = 85 %.

d) Versuche zur Umlagerung von Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3.

α) In Chloroformlösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

0,4 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 wurden in Chloroform gelöst und in die Lösung einige Stunden lang ein Chlorwasserstoffstrom geleitet. Die Lösung färbte sich tief orange. Aus der eingeengten Chloroformlösung kristallisierte das unveränderte Butatrien vom Fp. 299° wieder aus.

ß) In Eisessig mit wenig rauchender Salzsäure.

Die Mischung von 0,2 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 mit 150 ccm Eisessig wurde unter Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure 30 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die abgesaugte und getrocknete Substanz zeigte den Fp. 299° des unveränderten Butatriens. Das Eisessigfiltrat wurde im Vakuum eingeengt, es blieb kein Rückstand.

γ) Mit Eisessig und Chlorwasserstoff.

2 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien wurden im Einschlussrohr mit 50 ccm Eisessig, der mit Chlorwasserstoff vorher gesättigt worden war, 200 Stunden lang im siedenden Wasserbade erwärmt. Die in dem Einschlussrohr vorhandenen gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen: Ausbeute 2 gr. Die getrockneten Kristalle wurden längere Zeit mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht und die entstandene Lösung von dem geringen, ungelöst gebliebenen Anteil abfiltriert. Dieser erwies sich als unverändertes 1,1,4,4-Tetra-(4 -

bromphenyl)-butatrien, welches nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 299° schmolz. Das heisse alkoholische Filtrat schied beim Erkalten schwach gelb gefärbte Blättchen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol bei 161° schmolzen und aus einer Anlagerungsverbindung von Chlorwasserstoff an 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien bestanden.

4,335 mg Subst. gaben 7,600 mg CO_2 und 0,970 mg H_2O

$C_{28}H_{17}ClBr_4$:
Ber. C 47,4; H 2,4;
Gef. C 47,8; H 2,5.

γ) Überführung der Additionsverbindung aus 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3 und Chlorwasserstoff in das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3.

0,5 gr der aus Chlorwasserstoff-Eisessig und Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien erhaltenen Verbindung wurden mit einer Lösung von 1 gr Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die schon während des Siedens abgeschiedenen orangefarbenen Nadeln wurden abgesaugt und aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Sie zeigten den Fp. 299°(Mischschmelzpunkt) und bestanden aus dem oben beschriebenen 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien.

δ) 1,5 gr 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien wurden im Einschlussrohr mit 50 ccm Eisessig- Chlorwasserstoff 80 Stunden lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Die in dem Einschlussrohr abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und wie unter γ) beschrieben, mit Alkohol ausgekocht. Der im Alkohol ungelöst gebliebene Anteil löste sich in siedendem Chloroform mit orangeroter Farbe[1], und aus der heissen Lösung kristallisierten nach Zusatz von Alkohol goldgelbe Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 265° schmolzen. Infolge von unvermeidlichen Verlusten beim Umkristallisieren war die Ausbeute nur gering.

4,620 mg Subst. gaben 8,445 mg CO_2 u. 1,080 mg H_2O
3,308 mg " " 1,563 mg Br

1) Die Lösung von Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien in Chloroform sieht nicht orangerot sondern orangegelb aus.

$C_{28}H_{16}Br_4$:

Ber. C 50,0; H 2,4; Br 47,6

Gef. C 49,9; H 2,6; Br 47,3

Die Verbindung löst sich verhältnismässig leicht in siedendem Chloroform. Auch die Lösung der reinen Verbindung in Chloroform sah orangerot aus. Die Analyse der Verbindung stimmt auf ein Tri(bromphenyl)-brombenzofulven.

e) Einwirkung von Sonnenlicht auf 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien-1,2,3.

0,2 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butatrien wurden zwischen zwei Uhrgläsern in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und mehrere Wochen lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die orangefarbenen Nadeln zerfielen mit der Zeit zu einem gelblichen Pulver, welches aus siedendem Chloroform in grünlichen Drusen kristallisierte. Die Verbindung wird bei 326° dunkel und schmilzt bei 336,5°. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und auch in Campher schwer löslich.

5. Reduktion von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten mit Zinkstaub und Eisessig.

In die siedende Aufschwemmung von 1 gr Tetra-(4-bromphenyl)-dichlorbuten in 150 ccm Eisessig wurden nach und nach in kleinen Portionen 5 gr Zinkstaub eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die noch siedende Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und dieser mit heissem Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat wurde fast bis zur Trockene im Vakuum eingedampft und der verbliebene Rückstand zur Lösung des Zinkacetats in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Es wurden farblose Nädelchen vom Fp. 198,5° erhalten, die mit dem auf elektrochemischem Wege erhaltenen 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 gemischt, ebenfalls bei 198,5° schmolzen, also mit diesem identisch waren.

4,295 mg Subst. gaben 7,780 mg CO_2 u. 1,100 mg H_2O

$C_{28}H_{18}Br_4$:

Ber. C 49,8; H 2,7

Gef. C 49,4; H 2,8.

Der abfiltrierte Zinkstaub hinterliess beim Lösen in verd.Salzsäure eine geringe Menge von unverändertem 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-2,3-dichlorbuten-2,das nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 286° schmolz.

Zur weiteren Charakterisierung des erhaltenen 1,1, 4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butins-2 wurden 0,8 gr desselben mit 100 ccm Amylalkohol und einer Lösung von 1 gr Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich grüngelb, und die abgeschiedenen Kristalle wurden nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt. Sie wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester in grünlichen Nädelchen vom Fp. 270° erhalten und erwiesen sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen 1,1,4, 4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3, wenn die Farbe des ersteren auch vielleicht einen etwas gelbstichigeren Ton hatte als die des letzteren. Mischschmelzpunkt beider Verbindungen: 270°.

6. Versuch zur Reduktion des 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butins-2mit Zinkstaub und Eisessig.

0,8 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butin wurden einen Tag lang mit 100 ccm Eisessig und 5 gr Zinkstaub, die nach und nach zugegeben wurden,gekocht.Die Reaktionsflüssigkeit ergab bei dem in der oben beschriebenen Weise erfolgten Aufarbeiten das gesamte Tetra-(4- bromphenyl)-butin unverändert zurück.

7. Kathodische Reduktion von 1,1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan.

a) In alkoholischer Lösung.

Als Bad diente ein hohes schmales Becherglas mit eingesetzter Tonzelle für die Anodenflüssigkeit.Die Anode bestand aus einem Bleistreifen von S-förmigem Querschnitt, die Kathode war ein durchlochter Bleizylinder von 220 ccm einseitiger Oberfläche und 13 cm wirksamer Höhe. Der Bleizylinder wurde vor dem Gebrauch gut abgerieben, mit verdünnter Salpetersäure behandelt,mit Wasser abgewaschen und schliesslich mehrere Stunden lang formiert. Er fand zusammen mit der Kathodenflüssigkeit

Aufnahme in dem Raum zwischen Tonzelle und Becherglas. Als Anodenflüssigkeit wurde 25 %ige Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit eine heisse Lösung von 11,5 gr (= 0,025 Mol) 1,1-Di(4-bromphenyl)-2,2,2- trichloräthan in 350 ccm Alkohol und 10 ccm konz.Salzsäure verwendet. Statt der berechneten 122,6 Amp.-Minuten wurden dem Katholyten bei einer Klemmenspannung von 3,4 Volt und einer Stromstärke von 2 Ampère 300 Amp.-Minuten zugeführt.Während der ganzen Dauer der Elektrolyse wurde das Elektrolysiergefäss auf dem Wasserbade erwärmt.

Zu Beginn der Elektrolyse war die Wasserstoffentwicklung gering, sie wurde im Verlauf der Elektrolyse stärker und gegen Ende kräftig. Anfangs nahm die Kathodenflüssigkeit schwachgelbe Farbe an, und während der Elektrolyse schieden sich auf der Kathode - und zwar zuerst an den Lochrändern - feine farblose Nädelchen ab. Die zu Beginn braune Oberfläche der Kathode bekam zunächst einen matten grauen Überzug, der gegen Ende der Elektrolyse glänzend und kristallin wurde.Die Hauptmenge der auf der Kathode abgeschiedenen Kriställchen wurde mechanisch, der Rest durch siedenden Essigester abgelöst. Sie lieferten nach mehrfachem Umkristallisieren das unter b) näher beschriebene 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 vom Fp. 298,5° (Mischschmelzpunkt:298,5°). Ausbeute: 10 % der Theorie. Aus der Kathodenflüssigkeit konnten nach dem Einengen etwa 5 gr an unverändertem 1, 1-Di-(4-bromphenyl)-2,2,2-trichloräthan erhalten werden. Fp. 144° (Mischschmelzpunkt 144°).

b) In Dioxanlösung.

Der Versuch wurde genau so durchgeführt wie der unter a) geschilderte, doch fanden diesmal ein engeres Becherglas und statt Alkohol Dioxan Verwendung.Die Kathodenflüssigkeit, welche wiederum 220 ccm Kathodenfläche (einseitig) bedeckte, bestand aus 11,5 gr (= 0,025 Mol) Di-(4-bromphenyl)-trichloräthan, 150 ccm Dioxan, 10 ccm konz.Salzsäure und 20 ccm Wasser. Stromstärke, Klemmenspannung und Strommenge waren dieselben wie bei dem Versuch a), ebenso wurde diesmal die Elektrolyse auf dem siedenden Wasserbad durchgeführt. Im Gegensatz zu dem Versuch a) zeigte bei diesem Versuch die Kathode nur einen geringen Belag von ausgeschiedenen Kristallen,die durch siedenden Essigester abgelöst wurden.Die filtrierte Kathodenflüssigkeit schied nach dem Erkalten und

mehrstündigem Stehen feine Kristallnadeln ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Zusammen mit den von der Kathode abgelösten Kristallen betrug die Ausbeute an nichtumkristallisiertem Reduktionsprodukt 4 gr = 47 %. Aus der Mutterlauge konnten einheitliche Verbindungen nicht isoliert werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester wurde das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 in feinen farblosen Nadeln vom Fp. 298,5° erhalten.

4,954 mg Subst. gaben 9,070 mg CO_2 u. 1,260 mg H_2O

3,178 mg " " 1,510 mg Br

$C_{28}H_{18}Br_4$:

Ber. C 49,9; H 2,7; Br 47,4

Gef. C 49,9; H 2,8; Br 47,5

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 ist leicht löslich in siedendem Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol, Amylalkohol und Eisessig.

8. Untersuchung des 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butins-2.

a) Oxydation von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2.

Die auf dem Wasserbad erwärmte Mischung von 0,1 gr Butin und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1 gr Chromsäure in wenig Wasser und 20 ccm Eisessig versetzt. Da das Butin nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad noch nicht in Lösung gegangen war, wurde die Reaktionsflüssigkeit bis zur Lösung des Butins auf dem Babotrichter gekocht. Nachdem die unverbrauchte Chromsäure mit Bisulfitlauge reduziert worden war, wurde die Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oxydationsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Es bildete farblose Blättchen vom Fp. 172° und erwies sich als das von E.Hoffmann[1]) und M.Schöpf[2]) beschriebene p,p'-Dibrombenzophenon. Mischschmelzpunkt 172°. Die Ausbeute betrug 0,08 gr statt 0,098 gr = 81%.

1) A. 264,162 (1891).
2) B. 24,3768 (1891).

b) Umlagerung von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butin-2 in 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3.

Die Lösung von 0,5 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butin in 1 Liter siedendem Alkohol wurde mit einer Lösung von 2 gr Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol versetzt und die Mischung 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit, aus der sich schon beim Kochen einzelne Kriställchen abgesetzt hatten, schied, nachdem sie durch Destillation vom grössten Teile des Alkohols befreit worden war, das Reaktionsprodukt in ganz schwach grün fluoreszierenden Nädelchen ab. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Das 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 kristallisiert in ganz schwach grünlichen, nahezu farblosen Nädelchen vom Fp. 270°. Ausbeute an reinem Butadien: 0,3 gr.

4,629 mg Substanz gaben 8,625 mg CO_2 u. 1,18 mg H_2O

3,520 mg " " 1,657 mg Br

$C_{28}H_{18}Br_4$:

Ber. C 49,9; H 2,7; Br 47,4

Gef. C 50,0; H 2,8; Br 47,2

1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,2 ist leicht löslich in siedendem Chloroform, schwerer löslich in Essigester und Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

c) Oxydation von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3.

Die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 0,1 gr Butadien und 50 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 1 gr Chromsäure in wenig Wasser und 20 ccm Eisessig tropfenweise versetzt und so lange erwärmt, bis das gesamte Butadien in Lösung gegangen war. Die bräunlich-grüne Lösung wurde zunächst mit einigen Tropfen Bisulfitlauge versetzt und dann im Vakuum vom grössten Teil des Eisessigs befreit. Aus dem Rückstand schied sich auf Zusatz von Wasser das Oxydationsprodukt ab, welches nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen aus heissem Alkohol umkristallisiert wurde. Es bildete fast farblose Blättchen vom Fp. 172° und bestand aus dem von E. Hoffmann[1] und von M. Schöpf[2] beschriebenen p,p'-Dibrombenzophenon. Mischschmelzpunkt 172°. Statt 0,098 gr wurden 0,09 gr erhalten = 91 %.

1) A. 264, 164 (1891). - 2) Ber. 24, 3768 (1891).

d) Versuch zur Reduktion von 1,1,4,4-Tetra-(4-bromphenyl)-butadien-1,3 mit Zinkstaub und Eisessig.

Die siedende Lösung von 0,15 gr Tetra-(4-bromphenyl)-butadien in 150 ccm Eisessig wurde nach und nach mit 5 gr Zinkstaub versetzt. Nach 12-stündigem Kochen wurde die heisse Eisessiglösung abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle gaben nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen beim Umkristallisieren aus Essigester Nädelchen vom Fp. 270° und erwiesen sich als das unveränderte Tetra-(4-bromphenyl)-butadien. Mischschmelzpunkt 270°. Zurückerhalten wurden 0,12 gr. Der nicht angegriffene Zinkstaub löste sich in Salzsäure ohne Rückstand.

T E I L III.

Untersuchung von 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthan.

1. Darstellung von 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthan.

44 gr (= 0,4 Mol) 1,3-Xylol, 32,8 gr (= 0,2 Mol) Chloralhydrat und das fünffache Volumen konz.Schwefelsäure wurden so lange geschüttelt, bis eine in Wasser gegossene Probe nahezu fest wurde.Hierauf wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Kondensationsprodukt mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol leicht ölig ab, doch gelang es nach öfterem Umkristallisieren, sie in farblosen Kristallen vom Fp.106° entsprechend den Angaben von Elbs und Förster[1]) zu erhalten.

2. Katalytische Reduktion des 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthans.

Da die zunächst in alkoholischer Lösung vorgenommenen Reduktionen wenig gute Ergebnisse hatten, wurde bei den späteren Versuchen der Alkohol durch Dioxan ersetzt. In der Schüttelente wurde der feinverriebene Brei aus 1 gr Zinkoxyd und 10 ccm 0,2 %iger Palladiumchlorürlösung durch strömenden Wasserstoff reduziert und hierzu, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, eine Lösung von 7 gr (= 0,02 Mol) Dixylyltrichloräthan in 80 ccm Dioxan und 10 ccm Pyridin gegeben.Nach Anschliessen der Wasserstoffbürette wurde die Mischung bei 65° bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. Aufgenommen wurden zwischen 250 und 300 ccm Wasserstoff (Theorie für 0,01 Mol Wasserstoff: 224 ccm 0°, 760 mm). Die schon während der Hydrierung abgeschiedenen farblosen Kristalle wurden nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit zusammen mit dem Katalysator abgesaugt und mit Essigester ausgekocht. Die von dem Katalysator abfiltrierte heisse Essigesterlösung schied beim Erkalten ein Gemisch aus dem Reduktionsprodukt und (Dipyridinzink)-chlo-

1) J.pr. (2) 39,300 (1888):
J.pr. (2) 47,46, 47 (1893).

rid ab,dessen Menge durch Einengen der Essigesterlösung vermehrt werden konnte. Beim Kochen des Gemischs mit verdünnter Essigsäure ging das (Dipyridinzink)-chlorid in Lösung,während das Reduktionsprodukt ungelöst zurückblieb. Dieser Rückstand lieferte beim mehrmaligen Umkristallisieren aus Essigester farblose Prismen vom Fp.243,5°,deren Analyse auf 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan stimmende Werte ergab.

4,766 mg Subst. gaben 12,330 mg CO_2 u. 2,510 mg H_2O

3,349 mg " " 0,788 mg Cl

$C_{36}H_{38}Cl_4$:

Ber. C 70,6; H 6,3; Cl 23,2

Gef. C 70,6; H 5,8; Cl 23,5.

3.Reduktion von 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan.

a) Mit Zinkstaub und Eisessig.

Die siedende Aufschwemmung von 0,5 gr Tetraxylyltetrachlorbutan in 150 ccm Eisessig wurde mit 5gr Zinkstaub nach und nach in kleinen Gaben versetzt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die Eisessiglösung von dem unveränderten Zinkstaub abfiltriert und im Vakuum fast vollkommen vom Eisessig befreit.Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand wurde zur Lösung des Zinkacetats mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Reduktionsprodukt abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester wurden kurze Säulen vom Fp.219,5° erhalten,deren Analyse auf das 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,3-dichlorbuten-2 stimmende Werte ergab.

4,768 mg Subst. gaben 14,01 mg CO_2 u. 3,010 mg H_2O

2,952 mg " " 0,394 mg Cl

$C_{36}H_{38}Cl_2$:

Ber. C 79,8; H 7,1; Cl 13,0

Gef. C 80,1; H 7,1; Cl 13,3.

Die Verbindung zeigte ähnliche Löslichkeit wie das 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan.

b) Mit Zinkstaub und Alkohol.

Zu der siedenden Aufschwemmung von 0,3 gr Tetraxylyltetrachlorbutan in 100 ccm Alkohol wurde nach und nach 1 gr Zinkstaub gegeben und die Mischung 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die heisse alkoholische Lösung wurde von dem Zinkstaub abfiltriert. Letzterer hinterliess beim Lösen in verdünnter Salzsäure farblose Kristalle, welche abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus siedendem Essigester umkristallisiert wurden. Die erhaltenen farblosen kleinen Säulen schmolzen bei 219,5° und erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)-2,3-dichlorbuten-2, Mischschmelzpunkt 219,5°. Die von dem Zinkstaub abfiltrierte heisse Lösung schied beim Erkalten ebenfalls Tetra-(2,4-xylyl)-2,3-dichlorbuten-2 vom Fp. 219,5° ab. Im ganzen wurden statt 0,265 gr 0,25 gr = 94 % an Tetraxylyldichlorbuten erhalten.

4. Elektrochemische Reduktion von 1,1-Di-(2,4-xylyl)-2,2,2-trichloräthan.

Die Reduktion wurde in der oben S.30 f. angegebenen Weise durchgeführt. Der Katholyt bestand aus einer warmen Lösung von 10 gr (= 0,025 Mol) Dixylyltrichloräthan in 150 ccm Dioxan, 20 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure. Stromstärke: 2,5 Amp., Klemmenspannung: 3,8 Volt. Statt der berechneten 122,6 Amp.-Minuten wurden dem Katholyten 300 Amp.-Minuten zugeführt. Die anfangs schwache Wasserstoffentwicklung wurde im Verlauf der Elektrolyse stärker und gegen Ende sehr kräftig. Die sehr bald nach Beginn der Elektrolyse schwach gelb gewordene Lösung schied schon während der Reduktion feine, lange, farblose Nadeln ab. Nur wenige Kristalle hatten sich auf der Kathode abgesetzt. Letztere wurden nach Beendigung der Elektrolyse mechanisch von der Kathode entfernt und der Rest mit siedendem Essigester abgelöst. Die erkaltete Kathodenflüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen zur Abtrennung der ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und letztere mit den von der Kathode erhaltenen vereinigt. Die Gesamtausbeute an Reduktionsprodukt betrug 2 gr = 20 %. Die Mutterlauge gab nach Zusatz von Wasser eine ölige Abscheidung, die bisher noch nicht kristallisierte. Das Reduktionsprodukt lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester oder Al-

kohol - in letzterem ist es viel schwerer löslich als in ersterem - farblose lange Nadeln vom Fp. 212,5°, welche bei der Analyse auf 1,1,4,4-Tetra-(2,4-xylyl)- butin - 2 stimmende Werte ergaben.

4,882 mg Subst. gaben 16,420 mg CO_2 u. 3,620 mg H_2O

$C_{36}H_{38}$:

Ber. C 91,9; H 8,1

Gef. C 91,8; H 8,3

0,1548 gr Substanz gaben in 16,914 gr Benzol 0,11° Gefrierpunktserniedrigung

Ber. Molekulargewicht: 470°

Gef. " : 423,5°.

Die Verbindung löst sich leicht in siedendem Chloroform, Essigester und Benzol, schwerer in Alkohol.

5. Versuch zur Umlagerung von Tetra-(2,4-xylyl)-butin-2 in Tetra-(2,4-xylyl)-butadien-1,3.

0,5 gr Tetra-(2,4-xylyl)-butin wurden in 600 ccm siedendem Alkohol gelöst und die Lösung von 2 gr Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol zugegeben. Nach 12-stündigem Sieden schied sich aus der eingeengten Lösung das unveränderte Tetra-(2,4-xylyl)-butin vom Fp. 212,5° ab. Mischschmelzpunkt mit dem elektrolytisch gewonnenen Butin 212,5°.

----------=oOo=----------

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. B r a n d im hiesigen Pharmazeutisch-chemischen Institut ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. B r a n d

für sein reges Interesse und seine stets freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

L E B E N S L A U F.

Ich, D o r a K r ü c k e , evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehörigkeit, wurde als Tochter des Pfarrers Wilhelm Krücke am 27. August 1904 in Steinbrücken (Dillkreis) geboren. Von Ostern 1915 bis Ostern 1921 besuchte ich die Mittelschule in Herborn, von Ostern 1921 bis Ostern 1922 die erste Klasse des Lyzeums und von Ostern 1922 bis Ostern 1925 das Oberlyzeum zu Stift Keppel (Krs. Siegen). Ostern 1925 wurde ich an der Universität Giessen auf Grund des Reifezeugnisses des Oberlyzeums als Studierende der Naturwissenschaften immatrikuliert. Ostern 1926 bestand ich an der Oberrealschule zu Weidenau (Krs. Siegen) eine Ergänzungsprüfung in Mathematik, Physik und Chemie und erwarb damit Oberrealschulreife. Am 26.10.1927 bestand ich das erste und am 1.3.1929 das zweite chemische Verbandsexamen. Ostern 1929 wurde ich an der Universität Marburg als Studierende der Chemie und Nahrungsmittelchemie immatrikuliert und war seitdem auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. B r a n d mit vorliegender Arbeit beschäftigt. Am 17.12.1929 bestand ich die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Meine akademischen Lehrer waren

in Giessen: Brand, Elbs, Meigen, Behaghel, Schaum, Hock, Stintzing, König, Cermak, Küster, Engel, Schlesinger, Geppert, Maennchen, Jaffé.

in Marburg: Brand, Claussen, Nordhausen, Grüneisen, Strecker, Krollpfeiffer, Gessner.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.